

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08067733 A**

(43) Date of publication of application: **12.03.96**

(51) Int. Cl.

C08G 18/42
// C08G 63/60

(21) Application number: **06203437**

(22) Date of filing: **29.08.94**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(72) Inventor: **MATSUDA OSAMU**
TANIGUCHI YASUYUKI

(54) **POLYURETHANE RESIN**

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain a polyurethane resin having good workability in production and excellent alcohol resistance, weathering resistance, slidability, touch, etc., by reacting a specified polyester polyol with a polyisocyanate.

CONSTITUTION: This resin is the one obtained by reacting a polyester polyol with a polyisocyanate compound (PI), wherein the polyester polyol is a polycaprolactone polyester polyol selected from the

group consisting of a polycaprolactone polyester polyol of a number-average molecular weight of 1000-10000, obtained by subjecting a hydroxyl-terminated polyester of a molecular weight of 200-5000, obtained by reacting 2-10 C dihydric and/or trihydric alcohols with an polybasic acid or its anhydride, a 3-15 C at least trihydric alcohol and ϵ -caprolactone to a ring-opening polymerization reaction, and effecting the transesterification reaction among molecules of the product of ring-opening polymerization and other specified polyester polyols.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

AD
(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

AD
(11) 特許出願公開番号

特開平8-67733

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 18/42

// C 0 8 G 63/60

識別記号

NDW

NPS

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-203437

(22) 出願日 平成6年(1994)8月29日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 松田 修

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 谷口 泰之

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂

(57) 【要約】

【目的】 耐アルコール性、耐候性、可撓性、触感等に優れ、また、製造時の作業性にも優れたポリウレタン樹脂、塗装時の作業性がよく、これを硬化させることにより上記各特性の優れた塗膜が得られるポリウレタン系塗料組成物、および調製が容易で各種のプラスチックや金属等との接着性に優れたポリウレタン系接着剤組成物を提供する。

【構成】 特定のポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂、特定のポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物とを含有するポリウレタン系塗料組成物、およびポリウレタン樹脂、特定のポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物とを含有するポリウレタン系接着剤組成物。

【効果】 目的とするポリウレタン樹脂、ポリウレタン系塗料組成物、およびポリウレタン系接着剤組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルポリオール (P O) とポリイソシアネート化合物 (P I) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、上記ポリエステルポリオール (P O) が、下記のポリエステルポリオール (P O-1) ~ ポリエステルポリオール (P O-4) よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールであることを特徴とするポリウレタン樹脂。

(a) ポリエステルポリオール (P O-1) : 炭素数 2 ~ 10 の 2 価および / または 3 価の多価アルコールと多塩基酸またはその酸無水物との反応により得られ、分子量が 200 ~ 5000 の範囲である末端に水酸基を有するポリエステル (A) と炭素数 3 ~ 15 の 3 価以上の多官能アルコール (B) に、ε-カプロラクトン (C) を開環重合させ、さらにこれらの開環重合生成物同士をエステル交換反応させて得られ、その数平均分子量が 1000 ~ 10000 の範囲であるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、

(b) ポリエステルポリオール (P O-2) : 上記多官能アルコール (B) に ε-カプロラクトン (C) を開環重合させ、この開環重合生成物 (B c) と上記ポリエステル (A) をエステル交換反応させて得られ、その数平均分子量が 1000 ~ 10000 の範囲であるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、

(c) ポリエステルポリオール (P O-3) : 上記ポリエステル (A) に ε-カプロラクトン (C) を開環重合*

$$f = (a x + b y) / (x + y)$$

但し、(1) 式において、

f は、ポリエステルポリオール (P O) の平均官能基数、

a は、ポリエステル (A) の官能基数、

b は、多官能アルコール (B) の官能基数、

x は、ポリエステル (A) のモル数、

y は、多官能アルコール (B) のモル数、

を、それぞれ意味する。

【請求項 5】 ポリエステルポリオール (P O) を得るのに用いる多官能アルコール (B) が、ジペンタエリスリトールであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン樹脂。

【請求項 6】 ポリエステルポリオール (P O) とポリイソシアネート化合物 (P I) を含有する塗料組成物であって、前記ポリエステルポリオール (P O) が、請求項 1 記載のポリエステルポリオール (P O-1) ~ ポリエステルポリオール (P O-4) よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールであることを特徴とするポリウレタン系塗料組成物。

【請求項 7】 ポリエステルポリオール (P O) 中に含まれる水酸基 1 当量に対するポリイソシアネート化合物

* させ、この開環重合生成物 (A c) と上記多官能アルコール (B) をエステル交換反応させて得られ、その数平均分子量が 1000 ~ 10000 の範囲であるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、

(d) ポリエステルポリオール (P O-4) : 上記ポリエステル (A) に ε-カプロラクトン (C) を開環重合させた開環重合生成物 (A c) と、上記多官能アルコール (B) に ε-カプロラクトン (C) を開環重合させた開環重合生成物 (B c) をエステル交換反応させて得られ、その数平均分子量が 1000 ~ 10000 の範囲であるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール。

【請求項 2】 ポリエステルポリオール (P O) 中に含まれる水酸基 1 当量に対するポリイソシアネート化合物 (P I) 中に含まれるイソシアネート基の割合を、0.6 ~ 1.6 当量の範囲として反応させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載のポリウレタン樹脂。

【請求項 3】 ポリエステルポリオール (P O) が、ε-カプロラクトン成分を 30 ~ 90 重量% の範囲で含有するものであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のポリウレタン樹脂。

【請求項 4】 ポリエステルポリオール (P O) が、次の式 (1) で定義される平均官能基数 (f) が 2.5 以上のものであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン樹脂。

【数 1】

(1)

(P I) 中に含まれるイソシアネート基の割合が、0.6 ~ 1.6 当量の範囲であることを特徴とする請求項 6 記載のポリウレタン系塗料組成物。

【請求項 8】 ポリエステルポリオール (P O) とポリイソシアネート化合物 (P I) を含有する接着剤組成物であって、前記ポリエステルポリオール (P O) が、請求項 1 記載のポリエステルポリオール (P O-1) ~ ポリエステルポリオール (P O-4) よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールであることを特徴とするポリウレタン系接着剤組成物。

【請求項 9】 ポリエステルポリオール (P O) 中に含まれる水酸基 1 当量に対するポリイソシアネート化合物 (P I) 中に含まれるイソシアネート基の割合が、0.6 ~ 1.6 当量の範囲であることを特徴とする請求項 8 記載のポリウレタン系接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリウレタン樹脂、ポリウレタン系塗料組成物、およびポリウレタン系接着剤組成物に関するものである。さらに詳しくは、製造時の作業性が良好で、耐アルコール性、耐候性、可撓性、触

感等に優れたポリウレタン樹脂、また、塗装時の作業性がよく、耐アルコール性、耐候性、可撓性、触感等に優れた塗膜が得られるポリウレタン系塗料組成物、さらには、調製が容易で、各種のプラスチックや金属等との接着性に優れたポリウレタン系接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂は、可撓性、耐水性、低温特性、および耐候性等に優れているため、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂と並んで、フォーム、接着剤、エラストマー、塗料等多くの分野で使用されてきた。また、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物を含有するポリウレタン組成物は、塗料または接着剤の樹脂成分として、各種プラスチック、金属、紙、木等多様な素材に対して、それらの表面保護あるいは意匠性の付与、または相互の接着を目的として広く利用されている。

【0003】このような分野で使用されるポリウレタン樹脂、ポリウレタン組成物には、そのポリオール成分として、2価または3価の多価アルコールを開始剤とし、これにカプロラクトンを開環重合させて得られる末端水酸基のポリエステルポリオールを使用することが知られている。この種のポリエステルポリオールは、耐熱性、機械特性、耐水性に優れたポリウレタン樹脂は得られるものの、融点が高く(40~60℃)、常温ではワックス状の固体であることから、これを使用するに当たって予め溶融させなければならぬという、タンク、配管等の保温を要し、高粘度であるため取扱いが難しく、作業性が極めて悪いという欠点を有していた。また、従来からのこの種のポリエステルポリオールを用いて得られるポリウレタン樹脂皮膜は、手で触れて感じられる「触感」が満足できるレベルになく、より高い高級感を求められる分野には使用できないという問題もあった。

【0004】上記問題の解決策として、側鎖を有する多価アルコールと多塩基酸またはその無水物を脱水エステル化反応させることによりポリエステルポリオールを得、次いでこのポリエステルポリオールとε-カプロラクトンとをエステル交換反応せしめるという、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールの製造方法が提案されている(例えば特公平3-57133号公報等参照)。しかしながら、この方法によって得られるポリエステルポリオールは、常温下で液状または融点が常温に近いという点では好ましいものであるが、分子中に存在する官能基の数が少ないことに起因し、これを用いたポリウレタン組成物を硬化させるには高温、かつ、長時間を必要とし、また、ポリウレタン組成物を塗料として使

用する際には、塗装作業等の作業性、作業効率が極めて悪いという別の欠点を有し、根本的な解決とはならない。

【0005】上記問題の他の解決策として、一分子当たり水酸基を3または4以上含有した脂肪族ポリオール(多価アルコール)とジカルボキシル酸または無水物との反応により水酸基含有ポリエステルを生成させ、次に、このポリエステルを、得られるポリエステルの重量で10~60%に相当する量のε-カプロラクトンと反応させる、変性ポリエステルの製法(例えば特開昭50-135197号公報参照)も提案されている。しかしながら、この製法においては、水酸基含有ポリエステルの生成せしめるのに使用する多価アルコールの官能基の数が多いため、エステル化反応の途中で、ゲル化または不溶化等を生じるという大きな欠点を有しており、ポリエステルポリオールの製造自体に問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来からの技術課題を解決しようとするものであり、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られ、耐アルコール性、耐候性、可撓性、触感等に優れ、また、製造時の作業性にも優れたポリウレタン樹脂を提供すること、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物を含有し、塗装時の作業性がよく、これを硬化させることにより耐アルコール性、耐候性、可撓性、触感等に優れた樹脂塗膜が得られるポリウレタン系塗料組成物を提供すること、および、調製が容易で各種のプラスチックや金属等との接着性に優れたポリウレタン系接着剤組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、末端に水酸基を有する特定のポリエステルと炭素数3~15の3価以上の多官能アルコールに、ε-カプロラクトンを開環重合させ、さらにこれらの開環重合生成物同士をエステル交換反応させて得られる低融点のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールとジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂、および上記ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物を含有する組成物により前記課題が解決できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成したものである。

【0008】しかして、本発明においては、上記課題を解決するため次のような手段を講じている。すなわち、請求項1記載のポリウレタン樹脂においては、ポリエステルポリオール(PO)とポリイソシアネート化合物(PI)とを反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、上記ポリエステルポリオール(PO)が、下記のポリエステルポリオール(PO-1)~ポリエステルポ

リオール（PO-4）よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールであるものという手段を講じている。

【0009】（a）ポリエステルポリオール（PO-1）：炭素数2～10の2価および／または3価の多価アルコールと多塩基酸またはその酸無水物との反応により得られ、分子量が200～5000の範囲である末端に水酸基を有するポリエステル（A）と炭素数3～15の3価以上の多官能アルコール（B）に、ε-カプロラクトン（C）を開環重合させ、さらにこれらの開環重合生成物同士をエステル交換反応させて得られ、その数平均分子量が1000～10000の範囲であるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、

（b）ポリエステルポリオール（PO-2）：上記多官能アルコール（B）にε-カプロラクトン（C）を開環重合させ、この開環重合生成物（Bc）と上記ポリエステル（A）をエステル交換反応させて得られ、その数平均分子量が1000～10000の範囲であるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、

【0010】（c）ポリエステルポリオール（PO-3）：上記ポリエステル（A）にε-カプロラクトン（C）を開環重合させ、この開環重合生成物（Ac）と上記多官能アルコール（B）をエステル交換反応させて得られ、その数平均分子量が1000～10000の範囲であるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、

（d）ポリエステルポリオール（PO-4）：上記ポリエステル（A）にε-カプロラクトン（C）を開環重合させた開環重合生成物（Ac）と、上記多官能アルコール（B）にε-カプロラクトン（C）を開環重合させた開環重合生成物（Bc）をエステル交換反応させて得られ、その数平均分子量が1000～10000の範囲であるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール。

【0011】また、請求項6記載のポリウレタン系塗料組成物においては、ポリエステルポリオール（PO）とポリイソシアネート化合物（PI）を含有する塗料組成物であって、上記ポリエステルポリオール（PO）が、請求項1記載のポリエステルポリオール（PO-1）～ポリエステルポリオール（PO-4）よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールであるものという手段を講じている。

【0012】さらに、請求項8記載のポリウレタン系接着剤組成物においては、ポリエステルポリオール（PO）とポリイソシアネート化合物（PI）を含有する接着剤組成物であって、上記ポリエステルポリオール（PO）が、請求項1記載のポリエステルポリオール（PO-1）～ポリエステルポリオール（PO-4）よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールであるものという手段を講じている。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明に係るポリウレタン樹脂について説明する。本発明のポリウレタン樹脂の第1の原料は、ポリエステルポリオール（PO）である。このポリエステルポリオール（PO）としては、前記（段落【0009】参照）のポリエステルポリオール（PO-1）～ポリエステルポリオール（PO-4）よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールを使用することが必要である。

【0014】これらのポリエステルポリオール（PO）（ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール）は、いずれも前記特定のポリエステル（A）、多官能アルコール（B）、およびε-カプロラクトン（C）の3つの反応原料を用いて得られるものである。

【0015】ポリエステル（A）（第1の反応原料）は、炭素数2～10の2価および／または3価の多価アルコールと、多塩基酸またはその酸無水物との反応により得られ、分子量が500～5000の範囲のものである。

【0016】ポリエステル（A）を得る際に用いられる多価アルコールは、炭素数2～10の2価または3価のアルコールであれば、特に制限はない。その具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族グリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香環を有するグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール等が挙げられるが、ここに例示されたものに限定されるものではない。中でも好ましいものは脂肪族グリコールであり、炭素数6以下の脂肪族グリコールが特に好ましい。これらは、1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0017】また、ポリエステル（A）を得る際に用いられる多塩基酸またはその酸無水物は、2価以上のものであれば特に制限はなく、マレイン酸、コハク酸、フマ

ル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン2酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸等またはそれらの酸無水物等が挙げられるが、ここに例示されたものに限定されるものではない。これらは、1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。中でも好ましいものは脂肪族多塩基酸であり、アジピン酸が特に好ましい。

【0018】このポリエステル(A)は、分子量が200~5000の範囲のものである。ポリエステル(A)の分子量が200未満であるときには、目的とする低融点のポリエステルポリオールが得られず、また、その分子量が5000を超えるとときには、得られるポリエステルポリオールは粘度が高く作業性の劣ったものとなり、いずれも本発明の目的を達成することができない。

【0019】このようなポリエステル(A)は、前記の多価アルコールと多塩基酸またはその酸無水物を、好ましくはエステル化触媒の存在下、両者のモル比を $n+1$ (多価アルコール)/ n (多塩基酸またはその酸無水物)として反応させることによって容易に得ることができる。この反応は、130~250℃の範囲、好ましくは、150~230℃の範囲で行わせるのがよい。130℃よりも低い温度ではエステル化反応が遅く、250℃よりも高い温度ではエステル鎖の解重合反応が起こり易く好ましくない。また、この反応は、常圧下または減圧下で行わせることができるが、減圧下の方が反応速度が速く好ましい。

【0020】なお、上記反応のエステル化触媒としては、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の強酸、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等の有機チタン化合物、ジブチルスズジラウレート、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキサライド、ジブチルスズアセテート等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ化合物等の公知の化合物が使用できる。また、このポリエステル(A)の1分子当たりの官能基の数(水酸基とカルボキシル基の合計)は、脱水エステル化反応時の反応系のゲル化を避ける意味において、平均2.5以下とするのが好ましい。

【0021】また、上記ポリエステル(A)として好適なものとしては、クラポールP-2010((株)クラレ製、ポリ3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート)、ポリライトOD-X-2340(大日本インキ化学工業(株)製、ポリエチレンアジペート)等が市販されている。

【0022】また、多官能アルコール(B)(第2の反応原料)は、炭素数3~15の3価以上の多官能アルコールであり、炭素数3~15の3価以上のアルコールであれば特に制限はない。その具体例としては、グリセリ

ン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等が挙げられるが、ここに例示されたものに限定されるものではない。これらは、1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。これらの中では6官能の多官能アルコールが好ましく、ジペンタエリスリトールが特に好ましい。

【0023】さらに、 ϵ -カプロラクトン(C)(第3の反応原料)は、シクロヘキサンの酸化により工業的に製造されており、容易に入手できる。

【0024】本発明のポリウレタン樹脂を得る際に使用するポリエステルポリオール(PO)は、前記のポリエステル(A)、多官能アルコール(B)、および ϵ -カプロラクトン(C)を反応原料として用い、以下に述べる第1~第4の製造方法の何れかに従い、容易に製造することができる。

①第1の製造方法(ポリエステルポリオール(PO-1))：ポリエステル(A)と多官能アルコール(B)に、 ϵ -カプロラクトン(C)を開環重合させ、さらにこれらの開環重合生成物同士をエステル交換反応させる方法、

②第2の製造方法(ポリエステルポリオール(PO-2))：多官能アルコール(B)に ϵ -カプロラクトン(C)を開環重合させ、この開環重合生成物(Bc)とポリエステル(A)をエステル交換反応させる方法、

③第3の製造方法(ポリエステルポリオール(PO-3))：ポリエステル(A)に ϵ -カプロラクトン(C)を開環重合させ、この開環重合生成物(Ac)と多官能アルコール(B)をエステル交換反応させる方法、

④第4の製造方法(ポリエステルポリオール(PO-4))：ポリエステル(A)に ϵ -カプロラクトン(C)を開環重合させた開環重合生成物(Ac)と、多官能アルコール(B)に ϵ -カプロラクトン(C)を開環重合させた開環重合生成物(Bc)をエステル交換反応させる方法。

【0026】上記の各製造方法をさらに具体的に説明するに、第1の製造方法においては、まず、反応器に、前記ポリエステル(A)と前記多官能アルコール(B)とを所定量仕込み、さらに所定量の ϵ -カプロラクトン(C)を加え、それぞれの水酸基に ϵ -カプロラクトンを開環重合させ、さらに、得られた開環重合生成物同士をエステル交換反応させることが必要である。この製造方法においては、開環重合時の温度条件は、通常130~250℃の範囲、好ましくは150~230℃の範囲とするのがよい。また、エステル交換反応時の温度条件は、好ましくは180~250℃の範囲、より好ましくは190~230℃の範囲の温度条件で行わせるのがよ

い。エステル交換反応させるときの温度が180℃より低いと、エステル交換反応が十分に行われず、250℃よりも高いと、エステル鎖の解重合反応が起こり易いからである。

【0027】この際のポリエステル(A)および多官能アルコール(B)の種類、仕込量、これらに対するε-カプロラク톤の仕込量等は、最終的に得ようとするポリエステルポリオール特性、特に分子量、ε-カプロラク톤成分含有量および平均官能基数(f)等を勘案して適宜決定することができる。

【0028】エステル交換反応前の反応生成物は、ポリエステル(A)のε-カプロラク톤開環重合体と多官能アルコール(B)のε-カプロラク톤開環重合体とからなり、この2種のε-カプロラク톤開環重合体よりなる混合物は、融点が高く、目的とするポリエステルポリオールとはなり得ない。この製造方法では、上記2種のε-カプロラク톤開環重合体よりなる混合物を、前記範囲の温度条件に加熱、攪拌し、分子内、分子間のエステル交換反応を十分に行わせることによって、カプロラク톤鎖と他のポリエステル鎖がランダムに配列した構造の低融点のランダム共重合ポリエステルポリオールを得ることができるのである。またこの場合、エステル交換反応と併行して、一部低分子グリコール成分の脱離、留出に伴う重縮合反応も起り得るが、得られるポリエステルポリオールの実用上の特性には影響を及ぼさない。

【0029】ε-カプロラク톤の開環重合には、通常、開環反応触媒が使用され、また、ε-カプロラク톤の開環重合、エステル交換反応中は、得られるポリエステルポリオールの着色等を防止する目的で、反応系内に窒素ガス等の不活性ガスを通じるのが好ましい。開環反応触媒としては、例えばテトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等の有機チタン化合物、ジブチルスズジラウレート、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズアセテート等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ化合物が挙げられる。さらに種々の金属のアセチルアセトナート化合物、有機カルボン酸金属塩も用いることができる。なかでも有機チタン化合物が、エステル交換反応に対しても十分な触媒活性を示すため好ましい。触媒の添加量は、反応系全体に対し、通常、0.01~1000ppmの範囲であり、好ましくは0.1~100ppmの範囲である。

【0030】また、第2~第4の製造方法は、開環重合生成物(Bc)および開環重合生成物(Ac)の一方、または両方を別々に得る点で上記第1の製造方法と異なり、別に得られた開環重合生成物(Bc)とポリエステル(A)、別に得られた開環重合生成物(Ac)と多官能アルコール(B)、または別々に得られた開環重合生

成物(Bc)と開環重合生成物(Ac)をエステル交換反応させる方法である。

【0031】これら第2~第4の製造方法においても、ポリエステル(A)または多官能アルコール(B)の水酸基へのε-カプロラク톤の開環重合、および各々のエステル交換反応は、ともに第1の製造方法におけると同様の温度条件で行わせることができる。

【0032】上記第1~第4の各製造方法においては、最終的に得られるポリエステルポリオールの分子量、ε-カプロラク톤成分含有量および平均官能基数(f)は、原料として使用するポリエステル(A)および多官能アルコール(B)の種類および仕込量、ならびに、これらに対するε-カプロラク톤の仕込量等を種々変更することによって調節することができる。

【0033】本発明で用いる各ポリエステルポリオール(PO)は、いずれも数平均分子量が1000~10000の範囲のものであることが必要である。数平均分子量が1000未満のものをを用いると、十分な皮膜強度のポリウレタン樹脂が得られず、また、10000を超えるものは粘度が高くて作業性が劣り、いずれも好ましくない。数平均分子量が1000~10000の範囲であるポリエステルポリオールは、低融点であり作業性が良好であるとともに、得られるポリウレタン樹脂は、耐アルコール性、耐候性、触感等に優れ、好適である。ここで数平均分子量とは、ゲルパーミエーション・クロマトグラフ法(以下、「GPC法」と略記する。)により測定された標準ポリスチレン換算の数平均分子量を意味する。

【0034】また、本発明で用いる各ポリエステルポリオール(PO)は、ε-カプロラク톤成分含有量が30~90重量%の範囲であるものが好ましい。ε-カプロラク톤成分含有量が30重量%未満のものは、得られるポリウレタン樹脂の耐水性や低温での強度、伸度等の低温特性が低下する傾向を示し、また、90重量%を超えるものは、ポリカプロラク톤の結晶性に起因して融点が高く、いずれも好ましくない。さらに、上記各ポリエステルポリオール(PO)は、ε-カプロラク톤(C)のみを開環重合させたものに限定されず、ε-カプロラク톤とβ-メチル-δ-バレロラク톤のような他の環状ラク톤とを併用して開環重合させたものであってもよい。この場合、上記他の環状ラク톤成分含有量は、全ラク톤成分含有量の50%以下の範囲とするのが好ましい。

【0035】また、本発明で用いる各ポリエステルポリオール(PO)は、次の式(1)で定義される1分子中の平均官能基数(f)が2.5以上であるものが好ましく、より好ましくは3.5~6の範囲のものである。

【0036】

【数2】

11

$$f = (ax + by) / (x + y)$$

但し、(1)式において、fは、ポリエステルポリオール(P O)の平均官能基数、aは、ポリエステル(A)の官能基数、bは、多官能アルコール(B)の官能基数、xは、ポリエステル(A)のモル数、yは、多官能アルコール(B)のモル数、を、それぞれ意味する。ここで、官能基とは、ポリエステル(A)においては水酸基およびカルボキシル基を意味し、多官能アルコール(B)においては水酸基を意味する。但し、ポリエステル(A)におけるカルボキシル基の数は、水酸基の数に比べて少なく、通常は後記酸価が5 KOH mg/gを超えることはない。上記のfが、2.5未満のものは硬化速度が遅く、また、6を超えるものは可使時間が極端に短いため、いずれも好ましくない。

【0037】本発明で用いる各ポリエステルポリオール(P O)は、いずれもカプロラクトン鎖と他のポリエステル鎖がランダムに配列した構造の、低融点のランダム共重合ポリエステルポリオールであり、これらは同等に使用できる。

【0038】本発明のポリウレタン樹脂の第2の原料は、ポリイソシアネート化合物(P I)である。このポリイソシアネート化合物(P I)としては、従来よりポリウレタン樹脂の製造に用いられているポリイソシアネートであれば特に制限はなく、各種のポリイソシアネート化合物が使用できる。その具体例としては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)または2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)およびこれらの混合物、キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、リンジイソシアネート、2,2,4-または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよびこれらの混合物、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、メチルシクロヘキサジイソシアネート(水添TDI)、1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート等の有機ジイソシアネート；さらには、トリメチロールプロパン1モルと、2,4-または2,6-TDI、HMDIまたはIPDI等の有機ジイソシアネート3モルから合成されるアダクト体；2,4-または2,6-TDI、HMDIまたはIPDI等のイソシアネート基の環状三量化によって合成されるイソシアヌレート体；水1モルと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート3モルから合成される部分ビュレット反応物；等が挙げられる。これらは単独での使用、または、2種以上の混合使用のいずれであってもよい。

12

(1)

【0039】本発明に係るポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオール(P O)として、前記ポリエステルポリオール(P O-1)～ポリエステルポリオール(P O-4)よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールを用い、このポリエステルポリオール(P O)とポリイソシアネート化合物(P I)とを反応させて得られたものである。反応に用いる両者の割合は特に限定されるものではないが、一般的には、ポリエステルポリオール(P O)中に含まれる水酸基1当量に対するポリイソシアネート化合物(P I)中に含まれるイソシアネート基の割合(以下、これを「NCO比」という。)を、0.6～1.6当量の範囲として反応させて得られたものである。しかしながら、本発明に係るポリウレタン樹脂においては、耐アルコール性、耐候性、および触感がともに優れているという点からは、NCO比を0.8～1.4当量の範囲として反応させて得られたものが好ましく、さらには0.9～1.2当量の範囲として反応させて得られたものが特に好ましい。

【0040】上記NCO比を0.6当量未満として反応させるときには、硬化反応が十分に進行せず、得られるポリウレタン樹脂の耐アルコール性、耐候性が低下する傾向を示すので好ましくなく、また、NCO比が1.6当量を超えるときには硬化反応の進行には問題ないものの、このように硬化剤を過剰に使用すると、得られるポリウレタン樹脂の皮膜が硬くなり、触感が損なわれる傾向を示し、いずれも好ましくない。

【0041】本発明に係るポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオール(P O)として前記ポリエステルポリオール(P O-1)～ポリエステルポリオール(P O-4)よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールを用い、このポリエステルポリオール(P O)とポリイソシアネート化合物(P I)とを、NCO比を上記範囲から適宜選択し反応させることによって、容易に得ることができる。上記反応は、有機溶剤の不存在下、存在下のいずれでも行わせることができるが、通常は有機溶剤の存在下である方が好ましい。ポリエステルポリオール(P O)およびポリイソシアネート化合物(P I)の一方または両方に、有機溶剤を添加して反応混合液の初期粘度を調整することにより、反応操作の作業性を良好な条件に設定し得るからである。

【0042】この際に使用される溶剤は、ポリエステルポリオール(P O)とポリイソシアネート化合物(P I)とに対し不活性で、両者の反応を阻害しないものの中から選ばれる。使用できる溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；トルエン、キシレン等

の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素類；およびこれらの２種以上の混合物が挙げられる。活性水素を有する溶媒であるアルコール類等は、イソシアネート基と反応するため好ましくない。

【００４３】また、本発明のポリウレタン樹脂の製造する際には、必要に応じ、トリエチルアミンやジメチルアニリン等の３級アミン系触媒、スズまたは亜鉛等の金属系触媒等のウレタン化触媒等を、用いることもできる。

【００４４】このようにして製造される本発明のポリウレタン樹脂は、耐アルコール性、耐候性、可撓性、触感等が極めて優れている。また、これを製造する際には、前記特定のポリエステルポリオール（ＰＯ）を使用するので、硬化前の可使時間が十分長く、硬化時間は短く、さらに作業性も極めて良好である。

【００４５】本発明のポリウレタン樹脂には、改質剤として、このポリウレタン樹脂の特性を損なわない範囲において、必要に応じこのポリウレタン樹脂と相溶性を有する樹脂を含有させることもできる。相溶性を有する樹脂としては、硝化綿、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体またはその塩素化物、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、およびこのポリウレタン樹脂と異なる構造のポリウレタン樹脂等が挙げられる。このような副成分を含有するポリウレタン樹脂は、通常ポリエステルポリオール（ＰＯ）の方にこれらの樹脂を添加しておき、これとポリイソシアネート化合物（ＰＩ）とを反応させることによって、容易に得ることができる。

【００４６】さらに、本発明のポリウレタン樹脂には、このポリウレタン樹脂の特性を損なわない範囲において、必要に応じ着色剤、有機溶剤、流動性および表面皮膜を改良するための界面活性剤、ワックス、その他の添加剤を適宜配合することもできる。

【００４７】ポリエステルポリオール（ＰＯ）とポリイソシアネート化合物（ＰＩ）を含有する塗料組成物であって、ポリエステルポリオール（ＰＯ）が、前記ポリエステルポリオール（ＰＯ－１）～ポリエステルポリオール（ＰＯ－４）よりなる群から選ばれた少なくとも１種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールであるポリウレタン系塗料組成物は、可使時間が十分長くて硬化時間が短く、かつ、塗装時の作業性がよく、この組成物を硬化させることによって耐アルコール性、耐候性、可撓性、触感等に優れた樹脂塗膜が得られる。なお、この組成物には、ポリエステルポリオール（ＰＯ）およびポリイソシアネート化合物（ＰＩ）の一方または両方に予め有機溶剤を添加して、その粘度を調整することもできる。所望する塗膜厚みや塗装の対象となる材質表面の特性に応じて組成物の粘度を調整することにより、所定の厚みの外観が良好な塗膜を効率よく形成させることが

できる。

【００４８】さらに、このポリウレタン系塗料組成物には、この組成物および塗膜の特性を損なわない範囲において、必要に応じこの組成物と相溶性を有する樹脂、着色剤、流動性および表面塗膜を改良するための界面活性剤、ワックス等の、前記ポリウレタン樹脂におけると同様の改質剤を適宜含有させることができる。

【００４９】ポリエステルポリオール（ＰＯ）とポリイソシアネート化合物（ＰＩ）を含有する接着剤組成物であって、ポリエステルポリオール（ＰＯ）が、前記ポリエステルポリオール（ＰＯ－１）～ポリエステルポリオール（ＰＯ－４）よりなる群から選ばれた少なくとも１種のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオールであるポリウレタン系接着剤組成物は、可使時間が十分長く、硬化時間が短く、かつ、調製が容易で硬化時に優れた接着性を発揮し、この組成物を硬化させることによって、各種のプラスチックや金属等を強力に接着する接着層を形成させることができる。

【００５０】なお、この組成物には、ポリウレタン系塗料組成物におけると同様、ポリエステルポリオール（ＰＯ）およびポリイソシアネート化合物（ＰＩ）の一方または両方に、予め有機溶剤を添加して、その粘度を調整することもできる。所望する接着層の厚みや接着の対象となる材質表面の特性に応じて、組成物の粘度を調整することにより、所定の厚みの接着層を効率よく形成させることができる。さらに、このポリウレタン系接着剤組成物には、この組成物および接着層の特性を損なわない範囲において、この組成物と相溶性を有する樹脂、着色剤、流動性等を改良するための界面活性剤、ワックス等の、前記ポリウレタン樹脂におけると同様の改質剤を適宜含有させることができる。

【００５１】

【実施例】次に、本発明を、実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例の記載に限定されるものではない。なお、以下の記載（表１～表２を含む）において、「部」は重量部、「％」は重量％を、それぞれ意味する。なお、後記の実施例および比較例で使用したポリエステルポリオールは、以下に記載の方法により合成したものである。ここで、ポリエステルポリオール合成に使用したポリエステル（Ａ）の水酸基価および酸価、ならびに得られたポリエステルポリオールの水酸基価、酸価、数平均分子量、および融点は、それぞれ以下に記載の方法によって測定したものである。

【００５２】また、ポリエステルポリオールのｆ値は、用いたポリエステル（Ａ）および多官能アルコール（Ｂ）の官能基数と仕込量から、前記式（１）により算出したものであり、ε-カプロラクトン含有量は、ポリエステル（Ａ）、多官能アルコール（Ｂ）およびε-カプロラクトンの仕込量から計算で求めたものである。

【0053】(1) 水酸基価 (KOHmg/g)
JIS K1557 (6.4項) に準拠し、無水フタル酸-ピリジン法にて測定した。

(2) 酸価 (KOHmg/g)
JIS K1557 (6.6項) に準拠し、1/50N-KOHメタノール溶液による指示薬滴定法により測定した。

(3) 数平均分子量
GPC法により、東ソー(株)製GPC装置HLC-8020型(カラム:G3000HXL/G4000HXL/G6000HXL)を用いて測定し、標準ポリスチレン換算の数平均分子量で示した。なお、末端に水酸基を有するポリエステル(A)の分子量は、末端基定量法により求めたものである。

(4) 融点
示差走差熱量計(セイコー電子工業(株)製DSC-20)を用い、昇温速度20℃/分とし、-150~150℃の温度範囲で測定し、得られた融解曲線の吸熱開始から終了までの温度範囲で示した。

【0054】合成例1:

(1) ポリエステル(A)の合成
攪拌機、温度計、冷却管および窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、アジピン酸1476.6部、1,4-ブタンジオール1000.1部、およびテトラブチルチタネート0.02部を仕込み、反応系に窒素を流しながら150℃から220℃の温度で24時間の脱水エステル化反応を行い、末端に水酸基を有するポリエステルを得た。得られたポリエステルについて、前記の方法により各項目を測定した結果、分子量2004、酸価0.5KOHmg/g、水酸基価56.0KOHmg/gであつた。

【0055】(2) ポリエステルポリオール(PO-a)の合成
攪拌機、温度計、および窒素導入管を備えた三つ口フラスコに、上記(1)で得られたポリエステル600.0部、ジペンタエリスリトール121.7部、ε-カプロラクトン1678.3部、およびテトラブチルチタネート0.02部を仕込み、反応系に窒素を流しながら210℃で6時間の加熱攪拌を行い、ε-カプロラクトンの開環重合ならびにエステル交換反応を行わせることによって、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール(これを「PO-a」という。)を得た。PO-aに関し、前記の方法により、各項目について測定した。その

結果を、用いた原料等の種類、量、ならびに反応条件とともに、表1に示した。

【0056】合成例2: 合成例1に記載の例において、用いた原料等の量および反応時間を表1記載のとおりに変更したほかは、同例におけると同様にして、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール(これを「PO-b」という。)を得た。PO-bに関し、同例におけると同様の方法により各項目について測定した。その結果を、同じく表1に示した。

10 【0057】合成例3: 合成例1に記載の例において、ポリエステル(A)としてポリ3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート(分子量2003、酸価0.6KOHmg/g、水酸基価56.1KOHmg/g、(株)クラレ製、クラポールP-2010)を用い、各原料等の量および反応時間を表1記載のとおりに変更したほかは、同例におけると同様にして、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール(これを「PO-c」という。)を得た。PO-cに関し、同例におけると同様の方法により各項目について測定した。その結果を、同じく表1に示した。

20 【0058】合成例4: 合成例1に記載の例において、ポリエステル(A)としてポリエチレンアジペート(分子量1972、酸価0.6KOHmg/g、水酸基価56.9KOHmg/g、大日本インキ化学工業(株)製、ポリライトOD-X-2340)を、多官能アルコール(B)としてトリメチロールプロパンを用い、各原料等の量および反応温度、反応時間を表1記載のとおりに変更したほかは、同例におけると同様にして、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール(これを「PO-d」という。)を得た。PO-dに関し、同例におけると同様の方法により各項目について測定した。その結果を、同じく表1に示した。

【0059】比較合成例1: 合成例1に記載の例において、多官能アルコール(B)を仕込まず、これ以外の各原料等の量および反応時間を表1記載のとおりに変更したほかは、同例におけると同様にして、ポリエステルポリオール(これを「PO-r」という。)を得た。PO-rに関し、同例におけると同様の方法により各項目について測定した。その結果を、同じく表1に示した。

40 【0060】

【表1】

表 1. 合成例 1 ~ 4、比較合成例 1

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	比較合成例 1
ポリエステル(A)					
ポリエステルA-1	600部	580部	-	-	300部
ポリエステルA-2	-	-	1160部	-	-
ポリエステルA-3	-	-	-	400部	-
多官能アルコール(B)					
ジエタノール	121.7部	54.3部	108.5部	-	-
トリメチロール	-	-	-	55.0部	-
テトラメチロール	0.02部	0.01部	0.02部	0.02部	0.01部
エポキシ樹脂	1678.3部	525.7部	1051.5部	1545.0部	900.0部
反応温度 (°C)	210	210	210	200	210
反応時間 (時間)	6	8	5	8	5
ポリエステルA-1	PO-a	PO-b	PO-c	PO-d	PO-r
水酸基価 (*)	77.5	84.4	86.6	45.9	14.0
酸 価 (*)	0.3	1.7	1.2	0.7	1.0
f 値	4.46	3.70	3.70	2.67	2.0
エポキシ当量 (%)	70.0	45.3	45.3	77.3	75.0
数平均分子量	6700	5300	4200	3800	9500
融 点 (°C)	10~20	15~25	-5~5	5~15	45~55

* : 単位は KOH mg / g

【0061】実施例 1 : 合成例 1 で得られたポリエステルポリオール (PO-a) 76.9 部に HMDI 三量体 (三菱化成 (株) 製ポリイソシアネート硬化剤、商品名 : マイテック NY730A、) 23.1 部を配合して、NCO 比が 1.1 当量のポリカプロラクトン系の樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用いて、各々下記に記載の方法によって硬化特性を測定するとともに、硬化樹脂の特性を評価した。

【0062】(1) 硬化特性の測定方法

イ. 硬化時間

調製した樹脂組成物をポリエチレンシートの表面に塗布し、温度 60°C の硬化条件下に放置し、指で触れた際にべたつきが感じられなくなるまでの時間 (min.) を硬化時間とした。

ロ. 可使時間

配合直後の樹脂組成物を温度 23°C の条件下に放置し、温度 25°C の条件で測定したそれらの粘度が配合直後の組成物の 2 倍の粘度になるまでの時間 (hr.) を、この組成物の可使時間とした。なお、粘度は、回転粘度計 (株) 東京計器製 VISCONIC EHD-R) を用い、回転数 20~100 rpm、標準ロータ (1° 34') で測定した。

【0063】(2) 硬化樹脂の特性評価方法

イ. 耐アルコール性

調製した樹脂組成物を厚さ 2mm の ABS 樹脂板の表面に塗布し、温度 80°C の硬化条件下で 24 時間放置して、ポリウレタン樹脂よりなる塗膜を形成させた。次いで、この塗膜の表面をエタノールを含浸させた脱脂綿で繰り返しラビングし、50 回ラビングした後の塗膜の外観を目視観察することにより評価した。評価結果は次の 4 段階で表示した。

◎ : 変化が全く認められなかったもの

○ : 塗膜の剥離が若干認められたもの

△ : 塗膜の一部が脱落したもの

× : 塗膜が完全に脱落したもの

【0064】ロ. 耐候性

上記イ. の評価におけると同様の方法で形成したポリウレタン樹脂塗膜について、フェードメーター (紫外線スーパーフェードメーター FAL-SP 型、スガ試験機 (株) 製) を用い、JIS D0205 (7.7 項) に準拠し、600 時間経過後の塗膜の外観を目視観察することによって耐候性を評価した。評価結果は次の 4 段階で表示した。

◎ : 変化が全く認められなかったもの

○：塗膜の剥離が若干認められたもの

△：塗膜の一部が脱落したもの

×：塗膜が完全に脱落したもの

【0065】ハ、触感

上記イ、の評価におけると同様の方法で形成したポリウレタン樹脂塗膜について、指で触れた際の総合的な感触より判断し、その結果を次の4段階で表示した。

◎：非常に良好

○：良好

△：やや不良

×：不良

これらの測定および評価の結果を、配合割合とともに後記表2に示した。

【0066】実施例2～実施例6、比較例1：実施例1に記載の例にあいて、ポリエステルポリオールの種類および量、並びにHMDI三量体（三菱化成（株）製ポリイソシアネート硬化剤、商品名：マイテックNY730A、）の量（NCO比）を、各々表記2に記載のように変更したほかは同例におけると同様にして、ポリカプロラクトン系の樹脂組成物を調製し、この樹脂組成物を用いて、同例におけると同様の方法によって硬化特性を測定するとともに、硬化樹脂の特性を評価した。結果は、同じく後記表2に示した。

【0067】

【表2】

表 2. 実施例 1 ~ 6、比較例 1

配合	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
	ポリイソシアネート (種類) (部)	PO-b 75.4	PO-c 74.9	PO-d 84.9	PO-a 86.0	PO-a 69.7	PO-r 94.9
	ポリイソシアネート化合物 (部) NCO 比 (当量)	23.1 1.1	25.1 1.1	15.1 1.1	14.0 0.6	30.3 1.6	5.1 1.1
硬化特性	硬化時間 (min. at 60°C)	15	25	30	26	15	50
	可使用時間 (hr. at 23°C)	12	14	15	16	10	12
硬化樹脂特性	耐アルコール性 (50回/エタノール)	○	○	○	△	○	×
	耐候性	○	○	○	△	○	×
	触 感	○	○	○	○	△	×

【0068】上記の各実施例および比較例から、次のことがことが明らかとなる。

(1) 実施例 1 ~ 4 におけるポリウレタン系樹脂組成物は、可使用時間が十分長く、硬化時間の短いという優れた硬化特性を有し、この組成物を硬化させることによって、耐アルコール性、耐候性、および触感がともに優れたポリウレタン樹脂が得られる。

(2) 実施例 5 ~ 6 におけるポリウレタン系樹脂組成物は、可使用時間が十分長く、硬化時間の短いという優れた硬化特性を有し、この組成物を硬化させることによ

て、耐アルコール性、耐候性、および触感が、実施例 1 ~ 4 の組成物から得られるものに準じて優れたポリウレタン樹脂が得られる。

(3) これに対し、比較例 1 におけるポリウレタン系樹脂組成物は、硬化に長時間を要するうえ、耐アルコール性、耐候性、および触感がともに劣ったポリウレタン樹脂しか得られない。

【0069】

【発明の効果】本発明は、次のような優れた特性を有し、広範な用途に使用できるポリウレタン樹脂、ポリウ

レタン系塗料組成物、およびポリウレタン系接着剤組成物が提供できるという有利な効果を奏する。

(1) 本発明のポリウレタン樹脂は、耐アルコール性、耐候性、可撓性および触感に優れ、その製造が容易である。

(2) 本発明のポリウレタン系塗料組成物は、可使時間が十分長く、硬化時間が短く、かつ、塗装時の作業性がよく、この組成物を硬化させることによって耐アルコー

ル性、耐候性、可撓性、触感等に優れた樹脂塗膜が得られる。

(3) 本発明のポリウレタン系接着剤組成物は、可使時間が十分長く、硬化時間が短く、かつ、調製が容易で硬化時に優れた接着性を発揮し、この組成物を硬化させることによって各種のプラスチックや金属等を強力に接着する接着層を形成させることができる。